

研究ノート

セルロースナノファイバーを用いた花粉・アレルギー 除去剤の開発

森川 豊^{*1}、伊藤雅子^{*1}

Development of the Pollen Allergen Removal Agent Using Cellulose Nanofiber

Yutaka MORIKAWA^{*1} and Masako ITO^{*1}Industrial Research Center^{*1}

花粉アレルギーの原因物質を吸着除去する目的で、吸着材に用いるセルロースをファイバー化した後、表面処理した。セルロースに 3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理を行ったところ、ゼータ電位が 25.2mV という正の値になった。表面処理によりセルロースの Pectinase 吸着量が増加し 1mg あたり 0.58mg の吸着量となった。さらに、セルロースファイバーを用いて空気清浄機のフィルタを試作し、花粉除去性能を調べたところ、表面処理により除去率が 56% から 80% に増加した。

1. はじめに

花粉症は、現代日本人の多くが発症し、対処を望まれているアレルギー反応である。ここ数年、マスク、フィルタなどの開発が盛んに行われている。一般に、アレルギーの多くは荷電しており、花粉もその表面に荷電物質である 2 種類のペクチン分解酵素をアレルギーとして有している。

本研究では、セルロースなどのファイバーに表面処理を施し、荷電割合を制御した材料を開発する。さらに、花粉・アレルギー吸着除去性能を評価し、除去フィルタへの適用を検討する。

2. 実験方法

2.1 原材料及び試料

吸着材の原材料には、結晶性のセルロースであるセオラス® (旭化成ケミカル社製) とキチン (和光純薬工業社製) 及びキトサン (和光純薬工業社製) を使用した。吸着剤の表面処理用試薬には、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (ナカライタスク社製) を用いた。花粉には、日本スギ花粉 (生化学バイオビジネス社製) 及び日本ヒノキ花粉 (和光純薬工業社製) を用いた。また、花粉代替物質として、Pectinase from *Aspergillus niger* (SIGMA-ALDRICH 製) 及び Macerozyme R-10 from *Rhizopus* sp. (和光純薬工業社製) の 2 種の酵素を使用した。

2.2 吸着材原材料のファイバー化及び形状測定

吉田機械興業社製の湿式粉碎機を用いた既報の方法に

より吸着材原材料のファイバー化を行った¹⁾。なお粉碎時には、各原材料をイオン交換水で 1wt% 混合液として用いた。処理条件は圧力 180MPa、150℃として 5 回処理を行った。処理後の吸着材用ファイバーの形状は電子顕微鏡: SEM (日立製作所社製 S-3000) 及び原子間力顕微鏡: AFM (パークシステムズ社製 XE-100-ASN) を用いて観察し、寸法測定した。

2.3 表面処理及び表面電位測定

吸着材用ファイバーの表面処理は、既報に準じて自己組織化単分子膜 (SAM) 処理を行った²⁾。処理に際して、吸着材用ファイバーは凍結乾燥して水分を除去した。処理は、密閉容器中に 10g の吸着材用原材料と 0.5mL の 3-アミノプロピルトリエトキシシランを投入して、120℃で 1 時間反応して行った。処理後の官能基変化は赤外分光光度計: FT-IR (IRAffinity-1 島津製作所製) を用いて調べた。処理前後の吸着剤、花粉、及び酵素の表面電位は (株) 堀場製作所製 nano Partica SZ-100 を用いて測定した。

2.4 酵素の吸着試験

酵素の吸着試験は、20mg/mL の酵素溶液 250 μ L に吸着材 1mg を投入し 1 分間攪拌後の溶液のタンパク質濃度変化を測定して評価した。なお、タンパク質濃度の測定には Lowry 法を用いた。

2.5 フィルタの試作及び集塵、花粉吸着試験

ポリピレンの不織布を用いて、空気清浄機用ブリーツ型フィルタ (160×300×20mm) を試作した。試作フィルタにセルロースファイバーを付着させ花粉吸着用フィル

*1 産業技術センター 環境材料室

タとした。試作フィルタによる、スギ花粉の除去性能評価は、(財)ボーケン品質評価機構のマスク素材の花粉通過性試験に準じて行い、試作フィルタを通過して直径33mmの黒色濾紙に付着した花粉重量を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 原材料のファイバー化

吸着材用の原材料を吉田機械興業(株)製の湿式粉碎機でナノファイバー化した。SEM画像よりセルロースはファイバー形状であることを¹⁾、キトサンはファイバーと薄い膜が共存する様な形状であることを確認した(図1)。

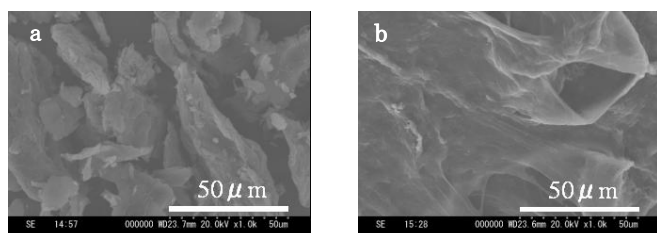


図1 キトサンのSEM像

a: キトサン 未処理、b: キトサン処理

また、AFMによる形状測定は、処理後のセルロースは太さ10~20nm、処理後のキトサンは約4.5nmであった。なお、キチンは吸水膨潤により粒子径が大きくなり、装置が目詰まりして処理ができなかった。

3.2 表面電位測定結果

表1に花粉と酵素のゼータ電位測定結果を示した。花粉のゼータ電位は-24.5mV、-52.2mVと大きな負の値を示した。

表1 花粉と酵素のゼータ電位測定結果

	スギ花粉	ヒノキ花粉	Pectinase	Macerozyme
ゼータ電位 (mV)	-52.2	-24.5	-6.6	-1.6

また、酵素も負の値を示したが、花粉に比べ小さい値であった。以後の試験には、表面電位の大きいスギ花粉、酵素にはPectinaseを用いることとした。

セルロース及びキトサンを3-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理を行った。処理後のセルロースのFT-IRには、2900cm⁻¹から3000cm⁻¹に3-アミノプロピルトリエトキシシラン由来のCH₃・及び・CH₂の官能基付与が原因と考えられる強い吸収が確認された。処理1時間から4時間後のゼータ電位測定結果を表2に示した。

処理時間の増加に伴い、両試料のゼータ電位は正の値になり4時間後にはセルロース25.2mV、キトサン13.6mVとなった。さらに、未処理及び4時間処理の試料を

表2 セルロースとキトサンのゼータ電位

	ゼータ電位 (mV)			
	1h処理	2h処理	3h処理	4h処理
セルロース	-61.0	-50.8	4.6	25.2
キトサン	0.0	0.5	5.6	13.6

用いて、Pectinaseの吸着試験を行った。処理によりセルロースは1mgあたり0.36mgから0.58mgと吸着量が増加し、キチンも同様に0.88mgから1.12mgへと大きく増加した。この結果より、フィルタの試作には、ゼータ電位が最も大きいセルロースの4時間処理品を用いることとした。なお、キトサン、セルロースの表面積など、ゼータ電位以外の吸着量に影響する要因を検討する必要性が考えられた。

3.3 フィルタの試作及び集塵、花粉吸着試験

試作フィルタを用いて、(財)ボーケン品質評価機構のマスク素材の花粉通過性試験を行った。使用した50mgのスギ花粉のうち、対照の試作品(セルロース無し)は30mgが通過し、未処理のセルロースをつけた試験区は22mgが通過した。今回、表面電位を変えたセルロースをつけた試験区は10mgの通過となり、80%の除去率となった。

4. 結び

本研究では表面処理を行い、表面電位を段階的に変化させる技術を検証した。表面処理によりゼータ電位の正の値を増加させる事により、逆の電位を持つ物質の吸着量は増加する。本研究では、セルロースの付着量を増やすこと、もしくは、SAM処理時間を長くして表面電位の正の値をより大きくすることにより、さらに花粉除去率向上が可能となることが想定された。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成23年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)フイージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプの研究開発にて実施した内容の一部である。

謝辞

ご助言・ご協力をいただいた吉田機械興業(株)、三喜ゴム(株)に感謝いたします。

文献

- 1) 森川 豊, 伊藤雅子, 榎田慎一: 化学工学論文集, **36**(4), 259(2010)
- 2) 森川 豊, 伊藤雅子, 阿部祥忠: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 18(2011)

